

12 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80102182.5

22 Anmeldetag: 23.04.80

51 Int. Cl.³: C 07 C 125/073
C 07 C 125/077, C 07 D 295/12
//C07D239/04

30 Priorität: 30.04.79 DE 2917493

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.11.80 Patentblatt 80/23

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Merger, Franz, Dr.
Max-Slevogt-Strasse 25
D-6710 Frankenthal(DE)

72 Erfinder: Towae, Friedrich, Dr.
Parkstrasse 22
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und cycloaliphatischen Di- und Polyurethanen.

57 Zur Herstellung von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder Polyurethanen werden primäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Di- und/oder Polyamine mit Harnstoff und einem Alkohol im Verhältnis von NH₂-Gruppen der Amine zu Harnstoff zu Alkohol von 1 : 0,7 bis 10 : 1 bis 50 bei Temperaturen von 160°C bis 300°C in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren umgesetzt und der entstehende Ammoniak gegebenenfalls abgetrennt.

Die erhaltenen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und oder Polyurethane werden vorzugsweise durch Thermolyse in Di- und/oder Polyisocyanate übergeführt und diese zur Herstellung von Polyurethankunststoffen verwendet.

EP 0 018 586 A1

Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und cycloaliphatischen Di- und Polyurethanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder
Polyurethanen aus primären aliphatischen und/oder cyclo-
aliphatischen Di- und/oder Polyaminen, Harnstoff und Al-
koholen bei erhöhten Temperaturen gegebenenfalls in Ge-
genwart von Katalysatoren.

10 N-substituierte Urethane werden technisch üblicherweise
durch Umsetzung von Alkoholen mit Isocyanaten oder von
Aminen mit Chlorkohlensäureester hergestellt, wobei so-
wohl die Isocyanate als auch die Chlorkohlensäureester
15 durch Phosgenierung der entsprechenden Amine und Abspal-
tung von Chlorwasserstoff oder durch Phosgenierung der
Alkohole gewonnen werden. (Methoden der organischen Che-
mie, Houben-Weyl, Band 8, Seiten 137, 120 und 101, Georg
Thieme Verlag, Stuttgart, 1952) Diese Verfahren sind
20 technisch sehr aufwendig; ferner bringt die Verwendung
von Phosgen wegen damit verbundener Sicherheits- und
Umweltschutzmaßnahmen erhebliche Nachteile mit sich.

N-substituierte Urethane finden als Zwischen- und End-
25 produkte Verwendung. Gemäß DE-OS 26 35 490 oder
US-PS 3 919 278 sind sie beispielsweise zur Herstellung
von Isocyanaten geeignet. Andere Herstellungsverfahren
für N-substituierte Urethane gewinnen daher zunehmend an
Bedeutung.

30 So beschreibt die DE-OS 21 60 111 ein Verfahren zur Her-
stellung von N-substituierten Urethanen durch Umsetzung
eines organischen Carbonats mit einem primären oder sekun-
dären Amin in Gegenwart einer Lewisäure. Nachteilig an
diesem Verfahren ist, daß die Umsetzungsgeschwindigkeiten
35

M/EL

recht gering und die Reaktionszeiten dementsprechend groß sind; außerdem werden als Nebenprodukte zusätzlich stets N-Alkyl-arylamine erhalten.

- 5 Nach Angaben der US-PS 2 834 799 werden Carbamidsäure- und Kohlensäureester durch Umsetzung von Harnstoffen mit Alkoholen in Gegenwart von Bortrifluorid hergestellt. Nachteilig ist hierbei, daß das Bortrifluorid als Katalysator in äquimolaren Mengen benötigt wird, so daß pro
10 erzeugtes Molekül Carbamidsäureester mindestens ein und pro Molekül Kohlensäureester mindestens zwei Moleküle Bortrifluorid verbraucht werden. Dadurch gestaltet sich das Verfahren nicht nur teuer, sondern es stellt auch eine erhebliche Umweltbelastung dar, da das Bortrifluorid in
15 Form des $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ -Adduktes anfällt.

- Methyl-N-phenylurethan kann ferner aus Kohlenmonoxid, Schwefel, Anilin und Methanol hergestellt werden (R.A. Franz et al, J. Org. Chem. 28, 585 (1963)). Nachteilig
20 sind hierbei insbesondere die geringen Ausbeuten, die auch bei langen Reaktionszeiten nicht über 25 % liegen.

- Nach Angabe der US-PS 2 409 712 können N-Alkyl- und
25 N-Arylurethane durch Umsetzung von Monoaminen mit Harnstoff, N,N'-Dialkyl- oder N,N'-Diarylharnstoff und Alkoholen bei Temperaturen von 150° bis 350°C , gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, hergestellt werden. Beispielfhaft beschrieben wird jedoch lediglich die Herstellung
30 von N-Alkylmonourethanen nach der genannten Methode, während die Herstellung von N,N'-disubstituierten Diurethanen und von Polyurethanen nicht erwähnt wird.

- Zur Herstellung von N-substituierten Monourethanen wird
35 der Harnstoff gemäß US-PS 2 677 698 zunächst mit Mono-

Aminen in den entsprechenden N,N'-disubstituierten Harnstoff übergeführt, dieser wird gereinigt und anschließend mit Alkohol zur Reaktion gebracht.

- 5 Nachteilig an den genannten Verfahren sind neben einer aufwendigen Technik insbesondere die geringen Ausbeuten, die auch durch die Herstellung und Reinigung von N,N'-disubstituierten Harnstoffen nicht verbessert werden können.

10

Diese Nachteile können auch mit Hilfe des Verfahrens nach US-PS 2 806 051 nicht beseitigt werden. Nach Angaben dieser Patentschrift wird beispielsweise n-Hexylamin mit Harnstoff und Alkohol im Molverhältnis 1,0:1,2:2,0 bei

15

Temperaturen unter 200°C, vorzugsweise von 120° bis 160°C umgesetzt. Auch in den vorzugsweise genannten Temperaturbereichen werden in technisch zweckmäßigen Reaktionszeiten nach dieser Verfahrensweise N-substituierte Urethane nur in geringen Ausbeuten erhalten. Es ist daher

20

nicht überraschend, daß in der nachgängigen US-PS 3 076 007 zur Herstellung von N-Alkyl- und N-Cycloalkylurethanen die obengenannten Methoden unter Verwendung von gegebenenfalls substituierten Harnstoffen nicht beschrieben werden; erwähnt wird hingegen die Umsetzung von Phosgen

25

mit Alkoholen zu Chloralkylformiaten und die anschließende Weiterreaktion mit Aminen zu Urethanen, während als besonders vorteilhaft zur Herstellung der Urethane die Reaktion von Aminen mit Äthylencarbonat empfohlen wird.

30

Verfährt man analog den Angaben der Beispiele der US-PS 2 806 051, setzt jedoch anstelle von Monoaminen Diamine, beispielsweise Hexamethylen-diamin, um, so erhält man dem beschriebenen Stand der Technik entsprechend mit hoher Ausbeute in Form eines Niederschlags

35

ein Produkt, dessen Struktur weitgehend identisch ist

mit den bekannten Polyharnstoffen aus Diaminen und Polyisocyanaten. Dies verdeutlicht ebenfalls, daß das Verfahren gemäß US-PS 2 806 051 auf die Umsetzung von Monoaminen beschränkt ist. Es ist daher nicht über-
 5 raschend, daß in den genannten Patentschriften die Herstellung von Di- und/oder Polyurethanen, ausgehend von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder Polyaminen, nach diesem Verfahrensprinzip nicht erwähnt wird.

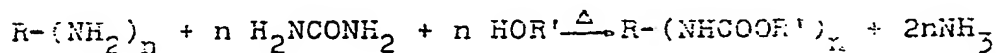
10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin aliphatische und/oder cycloaliphatische Di- und/oder Polyurethane aus leicht zugänglichen Ausgangskomponenten, möglichst in einer Reaktionsstufe unter wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen in guten Ausbeuten herzustellen.
 15 Die Verwendung von stark toxischen Ausgangsstoffen, beispielsweise von Phosgen, Kohlenmonoxid oder Katalysatoren, die toxisch sind oder im Laufe der Umsetzung toxische Verbindungen bilden, beispielsweise Schwefelwasserstoff, sollte weitgehend vermieden werden.
 20

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder Polyurethanen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein primäres aliphatisches und/oder cycloaliphatisches Di- und/oder Polyamin mit Harnstoff und einem Alkohol gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen umsetzt und gegebenenfalls den entstehenden Ammoniak abtrennt.
 25

30

Die Reaktion kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



35

BAD ORIGINAL

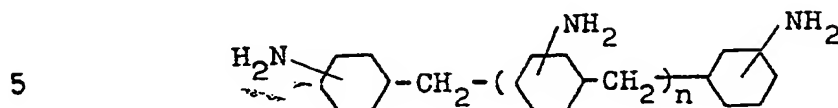
Die Bildung von aliphatischen und cycloaliphatischen Di- und/oder Polyurethanen, insbesondere in einem Verfahrensschritt und in guten Ausbeuten ist besonders überraschend, da nach bekannter Lehrmeinung aus Diaminen und Harnstoff die entsprechenden Diharnstoffe, beispielsweise aus Hexamethyldiamin und Harnstoff Hexamethylen-diharnstoff, erhalten wird. Aus Harnstoff und Alkohol können auch Urethane erhalten werden, die jedoch in Gegenwart von Aminen zu N,N'-disubstituierten Harnstoffen weiterreagieren. (Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Band 8, Seiten 151 und 140, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952) Anstelle von Diharnstoffen können ferner gemäß DE-PS 896 412 aus Diamiden der Kohlensäure, z.B. Harnstoff und Diaminen, deren Aminogruppen durch eine Kette von mehr als 3 Atomen getrennt sind, hochmolekulare, verspinnbare Kondensationsprodukte hergestellt werden. Hochmolekulare Polyharnstoffe, beispielsweise mit Molekulargewichten von 8000 bis 10000 und größer, werden auch erhalten, wenn man Diurethane mit Diaminen bei Temperaturen von ungefähr 150°C bis 300°C kondensiert (US-PS 2 181 663 und US-PS 2 568 885). Da Mono- und Polyurethane außerdem thermisch in Isocyanate, Alkohole und gegebenenfalls Olefine, Kohlendioxid, Harnstoff und Carbodiimide gespalten werden, wobei die erhaltenen Spaltprodukte wieder zahlreiche Folgeprodukte z.B. Biurete, Allophanate, Isocyanurate, Polycarbodiimide u.a. bilden können (J.A.C.S. 80, 5495 (1958) und J.A.C.S. 78, 1946 (1956)) konnte nicht erwartet werden, daß unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aliphatische und/oder cycloaliphatische Di- und/oder Polyurethane in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Dies war besonders überraschend, da Versuche zur Herstellung von Diurethanen aus den obengenannten Produkten nach den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen nicht zum Ziele führten.

Für die erfindungsgemäße Umsetzung mit Harnstoff und Alkoholen eignen sich Amine der Formel $R-(NH_2)_n$, worin R einen mehrwertigen, gegebenenfalls substituierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder gemischte Reste dieser Art und n eine ganze Zahl bedeuten, deren Wert der Valenzzahl von R entspricht und wenigstens 2, vorzugsweise 2 bis 5 und insbesondere 2 beträgt. Die aliphatischen Reste enthalten 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 16 und insbesondere 4 bis 12 Kohlenstoffatome; sie können eine geradkettige oder verzweigte Struktur besitzen und eingeschobene Heteroatome, z.B. Sauerstoff, Schwefel oder ein tertiäres Stickstoffatom, oder zweiwertige heterocyclische Reste als Brückenglieder gebunden enthalten. Die cycloaliphatischen Reste enthalten 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatome, während die gemischten Reste dieser Art 8 bis 50, vorzugsweise 10 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt:

aliphatische Diamine, wie Äthyldiamin, 1,3- und 1,2-Propylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentamethylen-diamin, 1,6-Hexamethylen-diamin, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diamin, 1,8-Octamethylen-diamin, 1,10-Decylendiamin und 1,12-Dodecylen-diamin, cycloaliphatische Diamine, wie 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexan-diamin, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diamin sowie die entsprechenden Isomerengemische, aliphatisch-cycloaliphatische Diamine, wie 1,4-Hexahydroxylylen-diamin, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-dicyclohexylmethan sowie die entsprechenden Isomerengemische 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, und Dicyclopentadienylverbindungen der Formel



Polyamine wie Polycyclohexyl-polymethylen-polyamine der Formel



wobei $n = 1$ bis 4 ist und Mischungen aus Diamino-dicyclohexylmethanen und Polycyclohexyl-polymethylen-polyaminen und Heteroatome oder heterocyclische Reste gebunden enthaltende Diamine, wie 3,3'-Diamino-dipropyläther, gegebenenfalls substituierte N,N'-Bis(aminoalkyl)piperazine, z.B. N,N'-Bis(2,2-dimethyl-3-aminopropyl)piperazin und N,N'-Bis(aminopropyl)piperazin. Werden derartige Diurethane nach konventionellen Methoden, beispielsweise mit Phosgen oder Chlorkohlensäureester hergestellt, so fallen als Nebenprodukte beträchtliche Salzmengen an.

Besonders bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden 1,6-Hexamethylen-diamin, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diamin, 1,4-Hexahydroxylylen-diamin, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diamin sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diamino-cyclohexan, 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan und 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylamin.

Als Alkohole für das erfindungsgemäße Verfahren können beliebige, gegebenenfalls substituierte primäre oder sekundäre aliphatische Alkohole und aromatisch-aliphatische Alkohole sowie Mischungen davon verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise primäre aliphatische Mono-

Alkohole mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise
1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Äthanol, Pro-
panol, n-Butanol, Isobutanol, 2- und 3-Methylbutanol,
Neopentylalkohol, Pentanol, 2-Methyl-pentanol, n-Hexanol,
5 2-Äthylhexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Nonanol, n-Deca-
nol, n-Dodecanol, 2-Phenylpropanol und Benzylalkohol,
sekundäre aliphatische und cycloaliphatische Monoalkohole
mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis
6 Kohlenstoffatomen, wie Isopropanol, sec-Butanol,
10 sec-Isoamylalkohol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, 2,3-
oder 4-Methyl-cyclohexanol und 4-tert.-Butyl-cyclohexa-
nol. Vorzugsweise verwendet werden die Monoalkohole
Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, 2-
und 3-Methyl-butanol, 2-Äthyl-butanol, Pentanol, 2-Methyl-
15 pentanol, Hexanol, 2-Äthylhexanol, Heptanol, Octanol und
Cyclohexanol.

Zur Herstellung der aliphatischen und/oder cycloalipha-
tischen Di- und/oder Polyurethane nach dem erfindungsge-
20 mäßigen Verfahren werden die obengenannten primären alipha-
tischen, cycloaliphatischen und/oder aliphatisch-cyclo-
aliphatischen Di- und/oder Polyamine und Alkohole mit dem
Harnstoff in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß
das Verhältnis von NH_2 -Gruppen der Amine zu Harnstoff zu
25 Hydroxylgruppen der Alkohole 1:0,7-10:1-50, vorzugsweise
1:0,9-2,5:1,25-15 und insbesondere 1:1-2:1,25-10 beträgt.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart von über-
schüssigem Alkohol als Lösungs- und Reaktionsmittel und
30 in Abwesenheit oder gegebenenfalls in Gegenwart von
Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen und gegebenen-
falls unter vermindertem oder erhöhtem Druck durchge-
führt, wobei es sich als vorteilhaft erwiesen hat,
den entstehenden Ammoniak sofort aus der Reaktionsmi-
35 schung, beispielsweise durch Destillation, abzutrennen.

Wie bereits dargelegt wurde, wird die Umsetzung vorzugsweise in einem Alkoholüberschuß durchgeführt, so daß der Alkohol als Reaktionskomponente und gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert. Anstelle von Alkohol können jedoch auch Mischungen aus Alkoholen und anderen unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

Die Herstellung der aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder Polyurethane, vorzugsweise der Diurethane, wird erfindungsgemäß zweckmäßigerweise in Abwesenheit von Katalysatoren durchgeführt, da üblicherweise die Umsetzung in wirtschaftlich tragbaren Reaktionszeiten mit guten Ausbeuten erfolgt. Auf diese Weise werden kostspielige Reinigungsoperationen zur Abtrennung der Katalysatoren aus den erhaltenen Endprodukten vermieden.

Wird zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen, die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, so werden diese zweckmäßigerweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.% und insbesondere 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des primären Di- oder Polyamins, verwendet. Als Katalysatoren eignen sich anorganische oder organische Verbindungen, die ein oder mehrere, vorzugsweise ein Kation von Metallen der Gruppen IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIB, VIIB und VIIIB des Periodensystems, definiert gemäß Handbook of Chemistry and Physics 14th. Edition, publiziert von Chemical Rubber Publishing Co. 2310 Superior Ave. N.E. Cleveland, Ohio, enthalten, beispielsweise Halogenide, wie Chloride und Bromide, Sulfate, Phosphate, Nitrate, Borate, Alkoholate, Phenolate, Sulfonate, Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carboxylate, Chelate, Carbonate und Thio- oder Dithiocarbamate. Beispielfhaft genannt seien die Kationen folgender Metalle: Lithium, Natrium, Kalium,

5 Magnesium, Calcium, Aluminium, Gallium, Zinn, Blei, Wismut,
Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Quecksilber, Cer,
Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Mangan, Eisen, Kobalt
und Nickel. Vorzugsweise Verwendung finden die Kationen
von Lithium, Calcium, Aluminium, Zinn, Wismut, Antimon,
Kupfer, Zink, Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Mangan,
Eisen und Kobalt. Die Katalysatoren können ohne erkenn-
bare deutliche Nachteile auch in Form ihrer Hydrate oder
Ammoniakate zum Einsatz kommen.

10

Als typische Katalysatoren seien beispielhaft folgende
Verbindungen genannt: Lithiummethanolat, Lithiumäthanolat,
Lithiumpropanolat, Lithiumbutanolat, Natriummethanolat,
Kalium-tert.-butanolat, Magnesiummethanolat, Calcium-
15 methanolat, Zinn-(II)-chlorid, Zinn-(IV)-chlorid, Blei-
acetat, Bleiphosphat, Antimon-(III)-chlorid, Antimon-
(V)-chlorid, Aluminium-isobutylat, Aluminiumtrichlorid,
Wismut-(III)-chlorid, Kupfer-(II)-acetat, Kupfer-(II)-sul-
fat, Kupfer-(II)-nitrat, Bis-(triphenylphosphinoxido)-
20 kupfer-(II)-chlorid, Kupfermolybdat, Silberacetat,
Goldacetat, Zinkoxid, Zinkchlorid, Zinkacetat, Zinkaceto-
nylacetat, Zinkooctat, Zinkoxalat, Zinkhexylat, Zink-
benzoat, Zinkundecylenat, Cer-(IV)-oxid, Uranylacetat,
Titan-tetrabutanolat, Titan-tetrachlorid, Titan-tetrapheno-
25 lat, Titan-naphthenat, Vanadium-(III)-chlorid, Vanadiumace-
tonylacetat, Chrom-(III)-chlorid, Molybdän-(VI)-oxid,
Molybdänacetylacetonat, Wolfram-(VI)-oxid, Mangan-(II)-
chlorid, Mangan-(II)-acetat, Mangan-(III)-acetat, Eisen-
(II)-acetat, Eisen-(III)-acetat, Eisenphosphat, Eisen-
30 oxalat, Eisen-(III)-chlorid, Eisen-(III)-bromid, Kobalt-
acetat, Kobaltchlorid, Kobaltsulfat, Kobalt-naphthenat,
Nickelchlorid, Nickelacetat und Nickelnaphthenat sowie
deren Gemische.

35

- Die Umsetzung wird bei Temperaturen von 160°C bis 300°C, vorzugsweise von 180°C bis 250°C und insbesondere von 185°C bis 230°C und Drücken von 0,1 bis 120 bar, vorzugsweise 0,5 bis 60 bar, insbesondere 1 bis 40 bar durchgeführt. Für diesen Temperaturbereich ergeben sich Reaktionszeiten von 0,1 bis 50 Stunden, vorzugsweise von 1 bis 20 Stunden und insbesondere 4 bis 12 Stunden. Bei gegebener Temperatur wird die Reaktion dann vorzugsweise unter einem Druck durchgeführt, bei dem der entstehende Ammoniak selektiv aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden kann. Die entsprechenden Werte können Tabellen mit physikalischen Kenndaten des Ammoniak und der Alkohole entnommen werden.
- 15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Di- und/oder Polyurethane zweckmäßig wie folgt hergestellt: Die Ausgangskomponenten werden in den entsprechenden Molverhältnissen gemischt und gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren in einem Reaktionsgefäß oder gegebenenfalls einem Druckgefäß, ausgestattet mit einer Vorrichtung zur Abtrennung des Ammoniaks, erhitzt. Der entstehende Ammoniak kann nach beendeter Umsetzung abgetrennt werden; vorzugsweise wird er jedoch bereits im Laufe der Umsetzung abdestilliert. Hierbei kann es zweckmäßig sein, insbesondere bei der Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen unter Druck, den Ammoniak mit Hilfe eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Strippmittels, beispielsweise eines Gases, wie Stickstoff, abzutrennen.
- 30 Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform, die in der Regel zu einer erheblichen Reduzierung der Reaktionszeit führt, werden die primären aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder Polyamine, der Harnstoff und der Alkohol zunächst in einem Verhältnis NH_2 -Gruppen der Amine zu Harnstoff zu Alkohol von 1:1-1,5:1-2, vorzugsweise 1:1-1,25:1,25-1,75 1 bis 4 Stunden, vorzugsweise

2 bis 3 Stunden zur Reaktion gebracht, danach wird der Reaktionsmischung zusätzlicher Alkohol in einer solchen Menge einverleibt, daß pro eingesetzter NH_2 -Gruppe der Amine 2,5 bis 7,5 vorzugsweise 3 bis 6 Mol Alkohol vor-
5 liegen, und die Reaktion in einem Zeitraum von insgesamt 4 bis 20 Stunden, vorzugsweise 5 bis 12 Stunden zu Ende geführt. Aus der erhaltenen Reaktionsmischung wird anschließend, gegebenenfalls nach Abtrennung des Katalysators und/oder Abfiltrieren von Feststoffen, das
10 Di- und/oder Polyurethan isoliert, beispielsweise durch Abdestillieren des Alkohols und/oder des Lösungsmittels sowie gegebenenfalls von als Nebenprodukt gebildeten O-Alkylcarbamaten, durch partielles Abdestillieren des Alkohols und Auskristallisieren, durch Auskristallisieren,
15 durch Ausfällen mit oder auch durch Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder
20 Polyurethane sind wertvolle End- und Zwischenprodukte. Sie werden beispielsweise als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet. Als Zwischenprodukte werden sie als Komponenten für Polykondensations- und Polymersysteme eingesetzt, insbesondere jedoch unter Abspaltung von Alkohol in die
25 entsprechenden Isocyanate übergeführt, wobei Di- und Polyisocyanate zur Herstellung von Polyurethanen Anwendung finden.

Die in den Beispielen genannten Teile beziehen sich auf
30 das Gewicht. Die Elementarzusammensetzungen und Strukturen sind durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie sowie IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Beispiel 1

116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 120 Teilen Harnstoff und 1300 Teilen n-Octanol-(1) unter kräftigem
5 Rühren und Abdestillieren von Ammoniak 20 Stunden auf Rückflußtemperatur (185-200°C Normaldruck) erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert beim Abkühlen des Reaktionsgemisches aus. Man erhält durch Filtrieren und
10 Trocknen 389 Teile 1,6-Di-(octoxycarbonyl-amino)-hexan, $C_{24}H_{48}N_2O_4$ (Molekulargewicht 428), entsprechend 91 % der Theorie, bezogen auf die Einsatzstoffe 1,6-Hexamethyldiamin und Harnstoff. Schmelzpunkt 108-109°C.

Beispiel 2

15 116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 120 Teilen Harnstoff, 1,5 Teilen Natrium-octylat und 1300 Teilen n-Octanol-(1) analog Beispiel 1 16 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Man erhält nach Abkühlen, Filtrieren,
20 Waschen mit n-Octanol-(1) und Trocknen 396 Teile 1,6-Di-(octoxycarbonyl-amino)-hexan, entsprechend 92,5 % der Theorie. Schmelzpunkt 106-108°C.

Beispiel 3

25 116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 132 Teilen Harnstoff und 1300 Teilen n-Octanol-(1) gemäß Beispiel 1 umgesetzt. Man erhält 398 Teile 1,6-Di-(octoxycarbonyl-amino)-hexan, entsprechend 93 % der Theorie, bezogen auf
30 1,6-Hexamethyldiamin. Schmelzpunkt 107-109°C.

Beispiel 4

35 116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 132 Teilen Harnstoff und 390 Teilen n-Octanol-(1) 10 Stunden bei

Rückflußtemperatur ($185-200^{\circ}\text{C}$) gerührt. Man filtriert von dem auf etwa 100°C abgekühlte Reaktionsgemisch einen ungelösten Feststoff ab, läßt das Reaktionsprodukt durch Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisieren und erhält nach Filtrieren, Waschen mit n-Octanol-(1) und Trocknen 5 329 Teile 1,6-Di-(octoxycarbonyl-amino)-hexan, entsprechend 77 % der Theorie, bezogen auf 1,6-Hexamethylen-diamin (Reinheit ca. 95 %). Schmelzpunkt $104-106^{\circ}\text{C}$.

10 Beispiel 5

116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 132 Teilen Harnstoff und 390 Teilen n-Octanol-(1) 2 Stunden bei Rückflußtemperatur ($185-200^{\circ}\text{C}$) gerührt. Dann läßt man zusätzlich 520 Teile n-Octanol-(1) in das Reaktionsgemisch 15 einfließen und führt die Umsetzung in 8 Stunden bei Rückflußtemperatur zu Ende. Man läßt das Reaktionsprodukt durch Abkühlen auskristallisieren und erhält nach dem Filtrieren, Waschen mit n-Octanol-(1) und Trocknen 20 411 Teile 1,6-Di-(octoxycarbonyl-amino)-hexan, entsprechend 96 % der Theorie, bezogen auf 1,6-Hexamethylen-diamin. Schmelzpunkt $107-108^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 6

25

232 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 264 Teilen Harnstoff und 450 Teilen n-Butanol unter Durchsatz von 10 l Stickstoff je Liter Reaktionsgemisch und Stunde über ein Tauchrohr 3 Stunden bei Rückflußtemperatur ($185-195^{\circ}\text{C}$) und 6-7 bar gerührt. Dann läßt man zusätzlich 450 Teile 30 n-Butanol in das Reaktionsgemisch einfließen und setzt die Umsetzung 8 Stunden bei $195-200^{\circ}\text{C}$ (7 bar) fort. Man läßt das Reaktionsprodukt durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auskristallisieren und erhält nach Filtrieren und 35 Umkristallisieren aus Aceton/Wasser 594 Teile 1,6-Di-(buto

äthoxycarbonyl-amino)-hexan, $C_{16}H_{32}N_2O_4$ (Molekulargewicht 316),¹ entsprechend 94 % der Theorie, bezogen auf 1,6-Hexamethylendiamin. Schmelzpunkt 90-92°C.

5 Beispiel 7

116 Teile 1,6-Hexamethylendiamin werden mit 120 Teilen Harnstoff und 130 Teilen Äthanol unter Durchsatz von 7 l Stickstoff je Liter Reaktionsgemisch und Stunde
10 über ein Tauchrohr 2 Stunden bei Rückflußtemperatur (185-195°C) und 23-25 bar gerührt. Dann läßt man zusätzlich 200 Teile Äthanol in das Reaktionsgemisch einfließen und setzt die Umsetzung 8 Stunden bei 195-200°C fort. Man engt das Reaktionsgemisch durch Abdestillieren
15 von Äthanol ein, filtriert das auskristallisierende Produkt und erhält nach Umkristallisieren aus Aceton/Wasser 227 Teile Di-(äthoxycarbonyl-amino)-hexan, $C_{12}H_{24}N_2O_4$ (Molekulargewicht 260), entsprechend 87 % der Theorie, bezogen auf 1,6-Hexamethylendiamin. Schmelzpunkt 80-82°C.

20

Beispiel 8

210 Teile 4,4'-Diamino-dicyclohexyl-methan werden mit 132 Teilen Harnstoff und 390 Teilen n-Octanol-(1) 2 Stunden
25 bei Rückflußtemperatur (185-205°C) und unter Abdestillieren von Ammoniak gerührt. Dann läßt man zusätzlich 510 Teile n-Octanol-(1) einfließen und setzt die Umsetzung 10 Stunden bei Rückflußtemperatur fort. Man filtriert das auf 100°C abgekühlte Reaktionsgemisch, läßt das Reaktionsprodukt durch Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisieren
30 und erhält nach Filtrieren, Waschen mit Octanol und Trocknen 494 Teile Di-(4-octoxi-carbonyl-aminocyclohexyl)-methan, $C_{31}H_{58}N_2O_4$ (Molekulargewicht 522), entsprechend 94,6 % der Theorie, bezogen auf 4,4'-Diamino-dicyclohexyl-
35 -methan. Schmelzpunkt 129-131°C (aus Äthylacetat).

Vergleichsbeispiel

(in Analogie zur Herstellung von Monourethanen gemäß
US 28 06 051):

- 5 116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 144 Teilen
Harnstoff und 150 Teilen n-Butanol 20 Stunden bei 120-150°
und 1-3 bar gerührt. Es scheiden sich beträchtliche Mengen
eines amorphen Feststoffs ab, dessen IR-Spektrum (nach
10 Filtrieren und Trocknen) weitgehend deckungsgleich ist
mit dem Spektrum von Poly-hexamethylen-harnstoff. Er löst
sich beim Erhitzen in n-Butanol nach 2 Stunden bei 190° und
6-7 bar nicht auf. Aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches
konnte kein Di-(butoxicarbonylamino)-hexan isoliert wer-
15 den.

Beispiel 9

- 20 142 Teile 1,4-Hexahydro-xylylen-diamin werden mit 126 Teil-
len Harnstoff und 400 Teilen n-Octanol-(1) 2 Stunden bei
Rückflußtemperatur (185°-200°C) unter Abdestillieren von
Ammoniak gerührt. Dann läßt man zusätzlich 600 Teile
n-Octanol-(1) in das Reaktionsgemisch einfließen und
setzt die Umsetzung 8 Stunden bei Rückflußtemperatur
25 fort. Man filtriert das auf 110°C abgekühlte Reaktions-
gemisch, läßt das Reaktionsprodukt durch Abkühlen auf
Raumtemperatur auskristallisieren und erhält nach Fil-
trieren, Waschen mit n-Octanol-(1) und Trocknen 434 Teile
1,4-Di-(octoxycarbonyl-aminomethyl)-cyclohexan, $C_{26}H_{50}N_2O_4$
30 (Molekulargewicht 454), entsprechend 95,4 % der Theorie,
bezogen auf 1,4-Hexahydro-xylylendiamin. Schmelz-
punkt 122°C (aus Äthylacetat).

Beispiel 10

114 Teile 1,4-Diamino-cyclohexan werden mit 120 Teilen Harnstoff und 390 Teilen n-Octanol-(1) 3 Stunden bei Rückflußtemperatur (185°-200°C) und unter Abdestillieren von Ammoniak gerührt. Dann läßt man zusätzlich 610 Teile n-Octanol-(1) in das Reaktionsgemisch einfließen und setzt die Umsetzung 7 Stunden bei Rückflußtemperatur fort. Man läßt das Reaktionsprodukt durch Abkühlen auskristallisieren und erhält nach Filtrieren, Waschen mit Octanol-(1) und Trocknen 391 Teile 1,4-Di-(octoxi-carbonyl-amino)-cyclohexan, $C_{24}H_{46}N_2O_4$ (Molekulargewicht 426), entsprechend 91,8 % der Theorie, bezogen auf 1,4-Diamino-cyclohexan.

Beispiel 11

116 Teile Hexamethyldiamin werden mit 135 Teilen Harnstoff und 1300 Teilen Hexadecanol-(1) 18 Stunden unter Abdestillieren von Ammoniak bei 195-205°C gerührt. Man läßt das Reaktionsgemisch abkühlen, digeriert mit 2000 Teilen eines Gemisches Äthanol/Aceton (1/1) und filtriert. Als Rückstand verbleiben 411 Teile 1,6-Di-(hexadecoxi-carbonyl-amino)-hexan, $C_{40}H_{80}N_2O_4$ (Molekulargewicht 652), entsprechend 63 % der Theorie, bezogen auf 1,6-Hexamethyldiamin. Schmelzpunkt 114-116°C (aus Äthylacetat). Das Filtrat enthält einen zusätzlichen Anteil 1,6-Di-(hexadecoxi-carbonyl-amino)-hexan.

Beispiel 12

116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 132 Teilen Harnstoff und 350 Teilen 2-Butoxi-Äthanol-(1) bei Rückflußtemperatur (180°-200°C) und unter Abdestillieren von Ammoniak gerührt. Dann läßt man zusätzlich 650 Teile 2-Butoxiäthanol-(1) in das Reaktionsgemisch einfließen und setzt die Umsetzung 8 Stunden bei Rückflußtemperatur



Fort. Man destilliert das nicht umgesetzte Butoxi-Äthanol im Wasserstrahlvakuum weitgehend ab, nimmt den Rückstand in Methanol auf und fällt das Produkt durch Zusatz von Wasser. Man erhält nach Filtrieren und Trocknen 378 Teile
5 1,6-Di-(2-butoxi-äthoxy-carbonyl-amino)-hexan, $C_{20}H_{40}N_2O_6$ (Molekulargewicht 404), entsprechend 93,6 % der Theorie, bezogen auf 1,6-Hexamethyldiamin. Schmelzpunkt $64-66^{\circ}C$.

Beispiel 13

10 156 Teile Di-(3-aminopropyl)-Äther werden mit 132 Teilen Harnstoff und 390 Teilen n-Octanol-(1) unter Abdestillieren von Ammoniak 2 Stunden bei Rückflußtemperatur ($185-200^{\circ}C$) gerührt. Dann läßt man zusätzlich 610 Teile n-Octanol in
15 das Reaktionsgemisch einfließen und setzt die Umsetzung 6 Stunden bei Rückflußtemperatur fort. Man destilliert nicht umgesetztes Octanol und O-Octylcarbamat bis zu einer Sumpftemperatur von ca. $180^{\circ}C$ bei 2 mbar ab und erhält einen beim Erkalten kristallisierenden Rückstand von
20 432 Teilen Di-(3-octoxycarbonyl-amino-propyl)-Äther, $C_{24}H_{48}N_2O_5$ (Molekulargewicht 444), entsprechend 97,3 % der Theorie, bezogen auf Di-(3-aminopropyl)-Äther. (Reinheit ca. 96 %). Schmelzpunkt $61^{\circ}C$ (aus Äthylacetat).

25 Beispiel 14

256 Teile N,N'-Bis-(2,2-dimethyl-3-aminopropyl)-piperazin werden mit 126 Teilen Harnstoff und 1300 Teilen n-Octanol-(1) unter Abdestillieren von Ammoniak 16 Stunden bei
30 Rückflußtemperatur ($185-200^{\circ}C$) gerührt. Man destilliert nicht umgesetztes Octanol und O-Octylcarbamat bis zu einer Sumpftemperatur von $180-200^{\circ}C$ bei 2 mbar rasch ab und erhält als Rückstand 559 Teile N,N'-Bis-(2,2-dimethyl-3-octoxycarbonyl-amino-propyl)-piperazin,
35 $C_{32}H_{64}N_4O_4$ (Molekulargewicht 568), entsprechend 99 % der Theorie, bezogen auf N,N'-Bis-(2,2-dimethyl-3-amino-

propyl)-piperazin (Reinheit ca. 94 %). Schmelzpunkt 67-68°C (aus Aceton/Wasser).

Beispiel 15

5

170 Teile 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-1-aminocyclohexan werden mit 120 Teilen Harnstoff und 400 Teilen n-Octanol unter Abdestillieren von Ammoniak 2 Stunden bei Rückflußtemperatur (185-200°C) gerührt. Dann läßt
10 man zusätzlich 500 Teile n-Octanol in das Reaktionsgemisch einfließen und setzt die Umsetzung 10 Stunden bei Rückflußtemperatur fort. Man engt das Reaktionsgemisch durch Destillation bis zu einer Sumpftemperatur von ca. 200°C bei 2 mbar rasch ein und erhält als partiell kristallisierenden Rückstand 463 Teile 3-(Octoxycarbonyl-aminomethyl)-3,5,5-trimethyl-1-(octoxycarbonyl-amino)-
15 -cyclohexan, $C_{28}H_{54}N_2O_4$ (Molekulargewicht 482), entsprechend 96 % der Theorie. (Reinheit ca. 95 %.)

20 Beispiel 16

116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 120 Teilen Harnstoff und 400 Teilen 2-Äthylhexanol unter Abdestillieren von Ammoniak 3 Stunden bei Rückflußtemperatur
25 (185-190°C) gerührt. Dann fügt man weitere 800 Teile 2-Äthylhexanol zu und setzt die Umsetzung bei Rückflußtemperatur 15 Stunden fort. Man destilliert bis zu einer Sumpftemperatur von 190-200°C bei 2 mbar rasch ab und erhält als langsam kristallisierenden Rückstand 445 Teile
30 1,6-Di-(2-äthylhexoxycarbonyl-amino)-hexan, $C_{24}H_{48}N_2O_4$ (Molekulargewicht 428) (Reinheit ca. 75 %).

Beispiel 17

35 116 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 120 Teilen Harnstoff und 1000 Teilen Cyclohexanol 18 Stunden unter

- Abdestillieren von Ammoniak bei Rückflußtemperatur (185-195°C) und 2-3 bar gerührt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf ca. 100°C abkühlen, filtriert und engt das Filtrat durch Destillation bis zu einer Sumpftemperatur von ca. 180°C bei 5-10 mbar ein. Durch Kristallisation des Rückstands aus Methanol/Wasser erhält man 317 Teile 1,6-Di-(cyclohexoxycarbonyl-amino)-hexan, $C_{20}H_{36}N_2O_4$ (Molekulargewicht 368), entsprechend 86 % der Theorie. Schmelzpunkt 98-100°C.

10

Beispiel 18

- 126 Teile 2,4-Hexahydro-toluyldiamin werden mit 144 Teilen Harnstoff und 1500 Teilen n-Octanol 18 Stunden unter Abdestillieren von Ammoniak bei Rückflußtemperatur (185-195°C) gerührt. Man destilliert aus dem Reaktionsgemisch n-Octanol und O-Octylcarbamate bis zu einer Sumpftemperatur von ca. 200°C bei 2-3 mbar rasch ab, nimmt den Rückstand in heißem Äthylacetat auf, filtriert den beim Abkühlen auskristallisierenden cyclischen Harnstoff des 2,4-Hexahydro-toluylen-diamins ab und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels als schwach gelben, wachsartigen Rückstand 264 Teile 2,4-Di-(octoxycarbonyl-amino)-methylcyclohexan, $C_{25}H_{48}N_2O_4$ (Molekulargewicht 440), entsprechend 60 % der Theorie, bezogen auf 2,4-Hexahydro-toluylen-diamin. (Reinheit ca. 94°C).

Beispiel 19

- 102 Teile Diamino-neopentan werden mit 180 Teilen Harnstoff und 1000 Teilen n-Octanol 18 Stunden unter Abdestillieren von Ammoniak bei Rückflußtemperatur (185-200°C) gerührt. Man destilliert aus dem Reaktionsgemisch n-Octanol und O-Octylcarbamate bis zu einer Sumpftemperatur von ca. 200°C bei 2-3 mbar rasch ab, nimmt den Rückstand in

In heißem Äthylacetat auf, filtriert das beim Abkühlen aus-
kristallisierende 5,5-Dimethyl-hexahydropyrimidin-2-on ab
und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels als
schwach gelben öligen Rückstand 198 Teile Di-(octoxycarbo-
5 nyl-amino)-neopentan, $C_{23}H_{46}N_2O_4$ (Molekulargewicht 414),
entsprechend 47,8 % der Theorie, bezogen auf Diamino-neo-
pentan (Reinheit ca. 95 %).

Beispiel 20

10 5,8 Teile 1,6-Hexamethyldiamin werden mit 7,2 Teilen
Harnstoff und 9,2 Teilen Äthanol unter Durchsatz von
7 Litern Stickstoff je Liter Reaktionsgemisch und Stunde
über ein Tauchrohr 13 Stunden lang auf 170 bis 175°C er-
15 hitzt, wobei über ein Druckventil im Reaktionsgefäß ein
Druck von 15 bis 16 bar eingestellt wird, so daß die
Reaktionsmischung siedet. Nach dem Abkühlen untersucht
man die Reaktionsmischung gaschromatographisch nach der
Methode des "Internen Standard". Hierbei zeigt sich, daß
20 das 1,6-Hexamethyldiamin praktisch vollständig umge-
setzt wurde, wobei 10,9 Teile (83,8 % der Theorie, bezo-
gen auf umgesetztes 1,6-Hexamethyldiamin) 1,6-Di-(äth-
oxycarbonylamino)-hexan entstanden sind. Dies entspricht
einer Raum-Zeit-Ausbeute von 37,8 g/l.h.

25

Beispiele 21 bis 25

Man verfährt analog den Angaben von Beispiel 20, fügt
der Reaktionsmischung jedoch zusätzlich 0,1 Teile eines
30 Katalysators bei.

Die verwendeten Katalysatoren, die Reaktionszeiten und
erhaltenen Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle zu-
sammengefaßt.

35



5

10

15

20

25

30

35

Tabelle:

Beispiel	Katalysator	Zeit h.	Ausbeute %	Raum-Zeit-Ausbeute g/l.h
21	Kobalt-(II)- acetat	5,5	79,2	84,4
22	Eisen-(II)- acetat	5,0	73,1	85,6
23	Vanadiumtri- chlorid	5,0	61,5	72,1
24	Zinknaphthenat	7,0	78,5	65,6
25	Mangan-(II)- acetat	7,0	82,4	68,9

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder Polyurethanen,
5 dadurch gekennzeichnet, daß man ein primäres aliphatisches und/oder cycloaliphatisches Di- und/oder Polyamin mit Harnstoff und einem Alkohol gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen umsetzt und gegebenenfalls den entstehenden Ammoniak abtrennt.
10
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangskomponenten in solchen Mengen umgesetzt werden, daß das Verhältnis von NH_2 -Gruppen
15 der primären aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- und/oder Polyamine zu Harnstoff zu Hydroxylgruppen der Alkohole 1:0,7 bis 10:1 bis 50 beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 160°C
20 bis 300°C durchführt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig den entstehenden Ammoniak
25 abtrennt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Drücken von 0,1 bis
30 120 bar durchführt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als aliphatische Diamine 1,6-Hexamethylen-
35 diamin, als cycloaliphatische und aliphatisch-cycloaliphatische Diamine 1,4-Hexahydroxylylen-diamin 2,4-

- 5 und 2,6-Hexahydrotoluylen-diamin sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan und 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylamin verwendet.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohole aliphatische und cycloaliphatische Alkohole verwendet.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohole Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, 2- und 3-Methylbutanol, 2-Äthylbutanol, Pentanol, 2-Methyl-pentanol, Hexanol, 15 2-Äthylhexanol, Heptanol, Octanol und Cyclohexanol verwendet.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Verbindungen verwendet, 20 die ein oder mehrere Kationen von Metallen aus den Gruppen IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIB, VIIB und VIIIB des Periodensystems gebunden enthalten.
- 25 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangskomponenten im Verhältnis NH_2 -Gruppen der Amine zu Harnstoff zu Alkohol von 1:1-1,5:1-2 1 bis 4 Stunden lang kondensiert, 30 der Reaktionsmischung zusätzlichen Alkohol in einer Menge einverleibt, daß das Verhältnis NH_2 -Gruppen der Amine zu Alkohol 1:2,5-7,5 beträgt und die Reaktion zu Ende führt.
- 35

0018586



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 2182.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 2 806 051 (B.F. GOODRICH CO.)</u> * Anspruch 1 * ---	1	C 07 C 125/073 C 07 C 125/077 C 07 D 295/12 //C 07 D 239/04
D	<u>US - A - 2 409 712 (E.I. DU PONT DE NEMOURS)</u> * Spalte 2, Zeilen 37 bis 49 * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 125/00 C 07 D 295/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X. von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T. der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E kollidierende Anmeldung D. in der Anmeldung angeführtes Dokument L. aus andern Gründen angeführtes Dokument &. Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>2</p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> </div> <div> <p>Recherchenort</p> <p>Berlin</p> </div> <div> <p>Abschlußdatum der Recherche</p> <p>25-08-1980</p> </div> <div> <p>Prüfer</p> <p>STOOS</p> </div> </div>			

